

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-365427

(43)Date of publication of application : 18.12.2002

(51)Int.Cl.

G02B 5/30
C08J 5/18
C08K 3/04
C08L101/00
G02F 1/1335

(21)Application number : 2001-167804

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 04.06.2001

(72)Inventor : TSUNASHIMA KENJI
SUZUKI MOTOYUKI

(54) POLARIZER AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polarizer and a method for manufacturing the polarizer having a high polarization degree and showing little decrease in the polarization degree even in a high temperature and high humidity environment.

SOLUTION: The polarizer consists of a polymer compound or a liquid crystal compound in which carbon nanotubes are dispersed and arranged.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-365427
(P2002-365427A)

(43) 公開日 平成14年12月18日 (2002. 12. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30	2 H 0 4 9
C 0 8 J 5/18	C E R	C 0 8 J 5/18	C E R 2 H 0 9 1
	C E Z		C E Z 4 F 0 7 1
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	4 J 0 0 2
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-167804(P2001-167804)

(22) 出願日 平成13年6月4日 (2001. 6. 4)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 網島 研二

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 鈴木 基之

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 偏光子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 偏光度が高く、しかも高温高湿下の環境下においても偏光度の低下の少ない偏光子およびその製造方法を提供するものである

【解決手段】 カーボンナノチューブを分散・配列させた高分子化合物あるいは液晶性化合物からなる偏光子。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】化合物にカーボンナノチューブを分散・配列させてなることを特徴とする偏光子。

【請求項 2】該化合物が、高分子化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の偏光子。

【請求項 3】該高分子化合物が、環状オレフィン共重合体 (COC)、水添ポリスチレン、4 メチルペンテンポリマーなどのオレフィンポリマー、ポリカーボネート (PC)、ポリアリレート (PAR)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、液晶ポリエステルなどのポリエステル、ポリスルホン (PSu)、ポリエーテルスルホン (PES) などのビニールポリマー、およびそれらの変性体から選ばれた高分子であることを特徴とする請求項 2 記載の偏光子。

【請求項 4】該高分子化合物が、光弾性係数が $30 \times 10^{-12} \text{ m}^2 / \text{N}$ 以下、吸水率が 0.5 % 以下のものであることを特徴とする請求項 2 または 3 記載の偏光子。

【請求項 5】該高分子化合物が、一軸に延伸された高分子フィルムである請求項 2、3 または 4 記載の記載の偏光子。

【請求項 6】該化合物が、液晶性化合物である請求項 1 または 2 記載の偏光子。

【請求項 7】該化合物が、液晶性化合物であり、かつ、少なくとも液晶性化合物とカーボンナノチューブを含んだ混合物を基材の上にコーティングすることによりカーボンナノチューブを配向させたものであることを特徴とする請求項 6 記載の偏光子。

【請求項 8】該液晶性化合物が、ネマチック液晶性化合物である請求項 6 または 7 記載の偏光子。

【請求項 9】偏光度が 99.9 % 以上のものであることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、7 または 8 記載の偏光子。

【請求項 10】60℃、90RH% で 700 時間処理した後の偏光度が 95 % 以上であることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、7、8 または 9 記載の偏光子。

【請求項 11】少なくとも、カーボンナノチューブを高分子化合物に分散させた樹脂組成物をシート状に成形固化する工程と、該シート状物を一方向に延伸する工程を含むことを特徴とする偏光子の製造方法。

【請求項 12】カーボンナノチューブが分散された液晶性化合物を基材上にコーティングし、該基材上において液晶相を形成することによってカーボンナノチューブを配列せしめ、該配列状態を脱溶媒、加熱、紫外線などによる架橋・結合などで固定化することを特徴とする偏光子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、偏光度が高く、し

かも高温高湿下の環境下においても偏光度の低下の少ない偏光子およびその製造方法を提供するものであり、さらに接着性にも優れた偏光子に関するものである。

【0002】

【従来技術】偏光フィルムは、液晶表示装置などに広く用いられているが、その偏光フィルムは偏光子の両面に耐湿性を改良するためにトリアセチルセルロースなどの保護層が積層された 3 層で構成されており、さらに該偏光子としては、通常、ポリビニルアルコール (PVA) にヨウ素や染料を吸着・分散させた一軸配向したフィルムが用いられている。

【0003】ところが、これらの PVA 系偏光子は、機械的特性が弱いばかりか、熱や水分によって寸法が収縮・伸長したり、偏光機能が低下したりしやすいので、その両面に保護層が接着された積層体になっている。保護層としては、複屈折が小さいこと、光線透過率が高いこと、防湿性・耐熱性に優れていること、機械的性質に優れていること、表面が平滑であること、偏光子との接着が良好であることなどが要求される。このために従来は保護層としてセルローストリアセテート (TAC) が用いられていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような TAC シート層では防湿性が不十分であり、このために高温高湿下で、例えば 80℃、90RH% の環境下では 100 時間程度で偏光子が劣化し、偏光機能が急激に低下してしまう。また、TAC は機械強度が弱く両面に 80 μm 以上の厚みのシート 2 枚を用いなければならぬために、偏光フィルムとしては 180 μm 程度の厚いフィルムにならざるを得ないという問題点の他に、TAC シートの製造の際には塩化メチレンという有害な溶媒を用いなければならぬために人間や環境に対する悪影響が大きいという重大な欠点をも有していた。

【0005】そこで、特開平 4-339821 号公報、特開平 5-212828 号公報、特開平 10-130402 号公報、特開平 10-101907 号公報などに示されているように TAC の代わりに耐水性のある熱可塑性ノルボルネン系樹脂を用いることが示されているが、これでは PVA との強い接着性が得られないために、偏光子の劣化が防止できないという欠点を有するばかりか、水蒸気透過率が非常に小さいために、水分を含んだ偏光子からの水分の蒸発によって TAC と保護層との界面に揮発した水分が溜まり、いわゆる膨れ現象を生じるために光学用途には用いることができないのである。

【0006】すなわち、PVA 偏光子の特性を長時間にわたって変質させることなく、機械特性、環境適正などに優れた PVA 偏光子からなる偏光フィルムは存在しなかったのである。

【0007】さらに、偏光子の耐湿性を向上させるために、マトリックスポリマーとして親水性のポリビニルア

ルコールPVAを使用する代わりに、耐水性に優れたポリエステルのようなマトリックス高分子に二色性染料を含浸・吸着させた偏光子が特開昭58-68008号公報、特開昭60-125804号公報、特開昭62-135801号公報、特開平5-11110号公報などで提案されている。

【0008】しかしながら、このような偏光精度の低い二色性染料のような偏光子を用いると、偏光度が99.9%未満と低いばかりか、耐水性に優れているマトリックス樹脂を用いているにもかかわらず高温高湿下に晒した後での偏光度は95%以下と極端に悪いものしか得られなかったのである。

【0009】また、従来より知られている二色性染料は可視光のうち、特定の波長のみを特に強く吸収するため得られる偏光子は着色する。このため着色のない偏光子とするために、3種類以上の染料を混合することが行われているが、どうしても全波長域にわたって等しく高い吸収をもつ偏光子を得ることができなかった。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記欠点を改良した偏光子の製造方法および偏光子を提供するものである。

【0011】すなわち、本発明の偏光子は、高分子化合物や液晶性化合物などのマトリックス中にカーボンナノチューブを分散・配列させてなることを特徴とする偏光子であり、マトリックス化合物が熱可塑性高分子化合物の場合には、高分子の熔融時にカーボンナノチューブを混合分散させて押出成型して、一軸に配向・配列させることにより得られる偏光子である。

【0012】また、マトリックス化合物が液晶性化合物である場合には、該液晶性化合物とカーボンナノチューブを含んだ分散混合物を基材の上に剪断力をかけながらコーティングすること、あるいはラビング処理等を施された基材表面のアンカリング効果によって自発的に該液晶化合物を配向せしめることによってカーボンナノチューブを一軸方向に配向・配列させた偏光子である。

【0013】マトリックス化合物が高分子化合物の場合、該高分子化合物の光弾性係数は $30 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ 以下、吸水率は0.5%以下であるのが好ましく、カーボンナノチューブを配合ブレンドしたシート状物を一軸に配向したさせることにより高分子化合物からなる偏光子が得られるものであり、具体的な高分子化合物には環状オレフィン共重合体(COC)、水添ポリスチレン、4メチルペンテンポリマーなどのポリオレフィン、ポリカーボネート(PC)、ポリアリレート(PAR)、PET、PENなどのポリエステル、ポリスルホン(Psu)、ポリエーテルスルホン(PES)などのビニル高分子化合物、およびそれらの変性体などから選ばれた高分子が本発明に取って特に好ましい。

【0014】マトリックス化合物が液晶性化合物の場合

合、基材の上にコーティングなどの方法により優れた偏光子が得られ、この場合の偏光子の厚みが $1 \mu\text{m}$ 以下といったサブミクロン厚みの極薄膜でも十分な性能を発揮するので偏光子を含んだ光学系の薄膜化には、特に好ましい偏光子である。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に本発明の好ましい実施の形態を説明する。

【0016】高分子化合物や液晶性化合物などのマトリックスにカーボンナノチューブを分散・配合させ、これを一方向に配向・配列させることにより得られる偏光子である。本発明において、分散・配合とは、カーボンナノチューブがマトリックス中に存在していることを言い、特に分散の場合にはカーボンナノチューブがお互いに凝集・絡み合いなどが実質的になくて、マトリックス中にほぼ独立して存在するときの状態を言い、また配向・配列とは、マトリックス中に分散したカーボンナノチューブが実質的に少なくとも一方向に整然と配列している状態を言い、この結果、 L/D の大きな針状ナノカーボンが一方向に配列するためにマトリックス全体の電気抵抗値などに異方性が生じるのである。なお、この異方性が生じているかどうかの判定をするには、ある方向の電気抵抗値 R_1 と、その方向とは直角方向の電気抵抗値 R_2 とを比較した場合に、少なくとも $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の差、好ましくは $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の差があるときを異方性が生じているとするのがよいものである。

【0017】この偏光子の偏光度は、好ましくは99.9%以上のもの、より好ましくは99.99%以上のような偏光度の高い偏光子であり、しかも60℃、90RH%で700時間という高温高湿下での処理後も好ましくは95%以上、より好ましくは97%以上と高い偏光度を保つことのできるサブ・ミクロンオーダーの厚みの偏光子である。

【0018】すなわち、従来まで用いられていたヨウ素や二色性染料からカーボンナノチューブに置き換えることにより初めてこのような高い偏光度と耐湿性、薄膜性に優れた偏光子が得られるのである。

【0019】本発明にかかる偏光子は、カーボンナノチューブが分散された液晶性化合物を基材上にコーティングし、該基材上において液晶相を形成することによってカーボンナノチューブを配列せしめ、該配列状態を脱溶媒、加熱もしくは紫外線などによる架橋・結合などで固定化することなどにより製造することができる。

【0020】ここで、カーボンナノチューブとは、繊維径として $1 \sim 1000 \text{ nm}$ 程度、長さとして $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 程度の、 L/D として $100 \sim 10000$ 程度の大きなアスペクト比を有する径の細長い炭素からなるチューブ状の炭素であり、1991年に偶然発見されたものである。

【0021】このカーボンナノチューブの製法は、アー

ク放電、レーザー蒸発法、触媒化学気相成長法などで行われており、斉藤弥八、板東俊治著「カーボンナノチューブの基礎」(コロナ社)などで開示されている。カーボンナノチューブには、単層ナノチューブと、多層ナノチューブの2種類があり、単層ナノチューブでは1枚のグラフェン(単原子層の炭素六角網面)が円筒状に閉じた単原子層厚さのチューブである。多層ナノチューブは、この円筒が多層に積み重なったチューブであり、本発明の場合、特に限定はされないが、単層ナノチューブの方がカーボン繊維本数も 10^{14} 本/g以上と多いために高い偏光度が得られることから好ましい。具体的なカーボンナノチューブとしては、Hyperion社Graphite fibril、昭和電工品、さらにはASH社Pyrograf IIIなどがよく知られているが、本発明の場合、アスペクト比が500~2000程度の大きな値を有するHyperion社のものが特に好ましい。

【0022】このカーボンナノチューブの高分子化合物や液晶化合物への添加量としては、通常0.01~10重量%、好ましくは0.1~1重量%程度の範囲である。

【0023】もちろん、二色性染料を用いた偏光子の場合とは異なり、カーボンナノチューブを用いると、必要な光の波長全体に渡って高い偏光度を持つようになり好ましい。

【0024】このようなカーボンナノチューブを分散・配列させることによって偏光子が得られる。カーボンナノチューブを分散・配列せしめる方法として、分散させるマトリックスを高分子化合物を用いる方法と液晶性化合物を用いる方法を説明する。

【0025】カーボンナノチューブを分散させるマトリックスを高分子化合物にするときには、光弾性係数が $30 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ 以下、吸水率が0.5%以下である高分子化合物を選択することにより透明性向上や偏光性能の安定性などでの点で好ましく、さらに該樹脂のガラス転移温度(T_g)が80℃以上、好ましくは120℃以上、さらに好ましくは140℃以上であるのが熱安定性にも優れていて好ましく、これは液晶や有機ELなどを使用した表示部材として組込むときの加工温度や使用温度が高くなっても収縮や伸びなどの変形やそり等が生じないためであり、具体的には、環状オレフィン共重合体COC(日本ゼオン(株)のゼオネックスやゼオノア、JSR(株)のアートン、三井化学(株)のアペルなど)水添ポリスチレン、4メチルペンテンポリマー(三井化学(株)のTPXなど)、ポリカーボネート(PC)、ポリアリレート(PAR)、ポリスルホン(PSu)、ポリエーテルスルホン(PES)、PETやPEN、ポリプロピレンテレフタレートPPTなどのポリエステルおよびそれらの変性体から選ばれた高分子が好ましく、本発明の場合、特に、環状オレフィン共

重合体(COC)、4メチルペンテンポリマー、さらにはポリプロピレンテレフタレート(PPT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリ乳酸などのポリエステル化合物が好ましい。

【0026】ここで、環状オレフィン共重合体とはノルボルネン骨格を有する140℃以上の T_g を有する高 T_g ポリオレフィンや、テトラシクロドデセン誘導体または該テトラシクロドデセンと共重合可能な不飽和環状化合物とメタセシス重合して得られる重合体を水素添加して得られる重合体などがあり、特開昭60-168708号公報、特開昭62-252406号公報、特開昭62-252407号公報、特開昭63-145324号公報、特開昭63-264626、特開平2-133413号公報、特開平1-240517号公報、特公昭57-8815号公報などで例示することができる。環状COCの側鎖に $-(CH_2)_nCOOR$ などの極性基を適度に有したもの、例えば、ノルボルネン基2~5個に1個程度の極性基を有したものが最も好ましいが、すべてのノルボルネン基全部に極性基を有すると言うような多くの極性基を有すると水蒸気透過率が200($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot 80 \mu\text{m}$ シート)以上と大きくなり、さらに吸水率や湿度膨張係数 β も大きくなり、保護機能としての特性が損なわれることがあり好ましくない。

【0027】ポリアリレート(PAR)とは、全芳香族ポリエステルであり、代表的なものとしては、ビスフェノールAとテレフタル酸のような芳香族ジカルボン酸とから得られる非晶性の高 T_g ポリマーであり、ユニチカなどから市販されている。

【0028】水添ポリスチレンとは、スチレンのベンゼン環をすべて水素添加し二重結合をなくした高 T_g の非晶性ポリマーで、ダウ社などから市販されているポリマーである。

【0029】ポリスルホン(PSu)の代表的な組成は、ビスフェノールAとビスフェニルスルホンとからなるスルホン基を有する高分子化合物である。

【0030】ポリエーテルスルホン(PES)は、エーテル基とスルホン基とを有する高分子化合物であり、代表的な組成として、ビスフェニルスルホンと酸素との重合体であるポリエーテルスルホンが代表的である。また、それらの混合体・変性体から選ばれた樹脂なども含まれる。

【0031】ポリカーボネート(PC)樹脂とは、炭酸とグリコールまたは2価のフェノールとのポリエステルであり、OCOの極性基を持つ。代表的な組成としては、各種文献にも記載があるが T_g が120℃以上のフィルム形成能を有する樹脂が優れており、例えば、ビス(オキシフェニル)エタン(ジオキシジフェニルエタン)、ビス(オキシフェニル)イソブタン(ジオキシジフェニルイソブタン)、ビス(オキシフェニル)シクロ

ヘキサン（ジオキシジフェニルシキウロヘキサン）などがある。

【0032】もちろん、これらのいずれの高分子化合物層に各種の添加剤、例えば、すべり材、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、粘度調整剤、帯電防止剤、着色剤、顔料などを併用することができるが、特にベンゾフェノン系、サリチル酸エステル系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、ニッケル錯塩系などの紫外線吸収剤は添加しておくのが好ましい。

【0033】このようにして押出して得られたカーボンナノチューブが分散配合された高分子化合物からなるフィルム・シート中では、該カーボンナノチューブはランダムな配向をしているので、より高い偏光度を有した偏光子とはなり得ない。

【0034】そこで、このフィルム・シートを一軸方向に延伸してカーボンナノチューブを一方向に配列させることにより高い偏光度の偏光子が得られるのである。しかし、この高分子化合物の一軸配向度としては、高ければ高いほど優れた偏光度を有すようになるのではなく、高分子化合物の非晶領域での高い配向度と、適度な自由体積を持つ構造の配向フィルムであることが優れており、PET、PEN、PPTなどのポリエステルのように結晶性を持つ高分子の場合は、最適な分子配向度が存在し、例えば、PETの場合では複屈折にして0.25～0.55の範囲が好ましく、結晶構造のない環状オレフィン共重合体（COC）、水添ポリスチレン、4メチルペンテンポリマー、ポリエーテルスルホン（PES）などの非晶高分子の場合は、非晶分子の配向度が高いほど優れた偏光度を示すようになる。

【0035】これらカーボンナノチューブを含有した偏光子は、高分子化合物をマトリックスとした場合には、この偏光子の厚さとしては5～20 μ m程度、さらに液晶性化合物をマトリックスとした場合には、偏光子の厚さは1 μ m以下といったサブミクロンオーダーの極薄物偏光子が得られる。従来の偏光板は、180 μ mと厚く、これは親水性高分子PVAからなる偏光子20 μ mの両面に耐水性を付与するために80 μ m相当のトリアセチルセルロース保護フィルムを張り合わせる必要があるためである。

【0036】このようにして得られた高分子マトリックス偏光子の表面に表面活性化処理として、プラズマ処理、コロナ放電処理、薬液処理、粗面化処理、エッチング処理、火炎処理などの表面処理をし、ガスバリアコート、ハードコート、反射防止コート、導電層コート、さらには位相差板や偏光透過向上膜などの貼付などをして液晶表示素子、タッチパネル素子、反射防止フィルム、円偏光フィルムなどとして用いることができる。

【0037】次にカーボンナノチューブを分散混合するマトリックスとして液晶性化合物を用いる場合には、透明性、流動性、分散性、耐熱性などに優れた液晶性化

物が好ましい。

【0038】液晶性化合物には、高分子液晶性化合物と低分子液晶、化合物があり、いずれもが利用することができるが、本発明においては特定範囲の濃度および温度範囲において液晶相を形成する、いわゆるリオトロピック液晶性物質であることが好ましい。

【0039】液晶相の分子配列様式には、ネマチック液晶、スメクチック液晶、ディスコティック液晶、コレステリック液晶、透明性や均一性の点から特にネマチック液晶が本発明の場合好ましい。これらの代表的な液晶化合物としては、さまざまなものがあるが、例えば「液晶デバイスハンドブック」（日本学術振興会編）（1989）のP. 154～192、P. 7-15～722などに記載されている。ビフェニル系、フェニルシクロヘキサン系、フェニルピリミジン系、シクロヘキシルシクロヘキサン系、アゾメチル系、アゾキシ系、アゾ化合物、スチルベン系、エステル系などが代表的であるが、本発明の場合は特に、エステル化合物系が好ましい。

【0040】本発明の偏光子は、上述した液晶化合物とカーボンナノチューブを混合した溶液あるいは溶融体（以下、「液晶組成物」ということがある）を、基材へのコーティングあるいは押出、プレス等の方法によって膜状に成形した時点、あるいは成形した後に該液晶組成物を液晶状態にすることによって略一方向に配向せしめることによって、該石炭組成物中に分散されているカーボンナノチューブをも同時に配向させることによって得ることができる。

【0041】高い偏光能をもつ偏光子を得るためには、液晶相の配向均一性をできるだけ高めることが重要である。したがって、膜状に成形した液晶組成物を液晶相とした際に実質的にモノドメイン構造をとることが好ましく、そのためには従来より知られているように、基材をラビング処理しておくこと、あるいは一方向に剪断力をかけることが有効である。

【0042】その後、必要に応じて紫外線露光、冷却、封止、架橋等の配向固定化手段をもって本発明の偏光子が得られる。配向固定化手段は特に限定されないが、予め液晶組成物に用いる液晶性物質を紫外線硬化型低分子液晶とし、これをネマチック相にした状態で光照射して固定化する方法が、得られる偏光子の偏光能の点から最も好ましい。

【0043】この液晶組成物には粘着剤、接着剤、さらには架橋材、硬化剤などを混ぜても良く、コーティング後、紫外線や熱などでこれら粘着剤や接着剤を三次元に硬化させて液晶化合物とカーボンナノチューブとの密着性を向上させても良い。コーティング方法は特に限定はされないが、バーコーター、ロールコーター、スピンコーターなどの任意の方法でコーティングできる。

【0044】コーティングする基板材料としては、特に限定はされないが、透明無配向シート、ガラス基板、位

相差板、カラーフィルター、反射板、拡散板、他の偏光子、プリズムシートなどにコーティングすることができ、このようにサブミクロン程度の薄膜でコーティングにより偏光性が付与できるために、用いる光学系全体の厚みを薄くすることが可能になるのである。もちろん、これらの基盤材料には事前に、洗浄工程、異物除去工程、表面活性化処理工程、ラビング処理などをしておいてもよい。

【0045】以下に本発明の偏光子の製造方法の一例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0046】マトリックスとして高分子化合物を用いた場合について述べる。

【0047】高分子化合物とカーボンナノチューブを一旦熔融状態で分散混合させるようなペレタイズ工程を経た後、該原料を従来から知られている一軸式、二軸式、ベント式、あるいはタンデム式等の押出機などで熔融させ、口金内マニホールドで拡幅した樹脂流を口金ランド部を通じてシート状に成形し、該熔融体シートをドラムのような移動冷却媒体に密着冷却固化させて高分子化合物のキャストシート・フィルムを得る。

【0048】このとき、熔融される樹脂が酸化分解や酸化反応を起こしやすい樹脂、非晶性高T_g樹脂では、熔融時の酸素を極力少なくするために、事前に該樹脂を真空中で乾燥して完全に脱気したり、真空押出をしたり、窒素置換押出をして樹脂の酸化反応を防止したり、さらには該樹脂に酸化防止剤の添加したりすることが大切であり、このような対策をとらないと、熔融時に該樹脂が酸化反応を起こし、該樹脂が酸化・ゲル化などに変性し異物となるばかりか、熔融樹脂が口金などの金属材料と非常に接着しやすくなり、このために口金すじといわれる固定すじが発生しやすくなり、光学用途としては利用できなくなることがある。このためにも、熔融樹脂との接液面材質は、通常のクロムメッキや窒化鋼などではなく、TiNのような離形性に優れたセラミック系材質や、SUS材質などが好ましい。

【0049】該熔融樹脂シートを冷却ドラムに密着させて冷却固化するのであるが、熱可塑性樹脂シートの中央部と端部とを実質的に同時に着地するように着地させるキャスト方法が良いのである。このためにも、口金形状や押出方向や高分子の熔融粘度なども大切であるが、ドラム温度管理も大切である。この熔融シートをガラス転移温度T_g近傍、すなわち、T_g-50℃以上、T_g+20℃以下の温度に保たれたドラム上に密着させて滑ることなく冷却させることが大切である。ドラム上でシートが滑ると余計な分子配向が生じ、いわゆるレターデーションとして5nm程度の配向が生じ、光学的異方性が生じるためである。このために、該熔融体を冷却ドラム上に密着させて冷却させる際に、該シートにエアナイフ、エアーチャンバー、プレスロール法、流動パラフィン塗布法、静電気印加法などから選ばれた方法などの密着性

向上手段によりキャストすることが大切である。

【0050】また、キャスト位置としては、該熔融体を押し出す方向が、水平方向に押し出し、しかも該冷却ドラムへの最初の接地点が、該冷却ドラムの頂上位置近傍である事が最も好ましいが、必ずしもこのようなキャスト位置ではなくとも、いわゆる口金内ランド部の流れ方向と、大気下に押し出されたシートの進行方向とがほぼ同一するか、あるいは流れ方向と進行方向とのなす狭角となる角度が30度以内にすることにより、口金すじと呼ばれる表面欠点が発生しにくくなるためである。

【0051】なお、移動冷却媒体の表面粗さR_yは鏡面ロールでは、0.4μm以下、好ましくは0.2μm以下と超平滑であることが密着性向上やシートの平滑性等には肝要である。しかし、高速でキャストしたい場合などでは、クロムメッキに逆電界を掛けてマイクロクラックドラムにした表面粗さR_yとしては1~4μm程度の粗面ロールであつても良い。なお、これら冷却されたシートの全体の厚みはβ線、IR吸収法などで測定可能である。かくして得られたる高分子樹脂シート・フィルムは、表面の酸化変性の少ないシート・フィルムが得られるばかりか、さらに表面無欠点で光学的等方性に優れるばかりか、厚み均質性、表面平滑性に優れた厚さ1~50μm程度のシート・フィルムが得られる。

【0052】かくして得られた高分子化合物中にカーボンナノチューブを分散したシート・フィルムが得られる。該フィルム・シートを幅方向あるいは長手方向に一軸方向に延伸してカーボンナノチューブを配列させて異方性を付与して偏光子とするのである。

【0053】

【物性の測定法】次に、本発明で使用した物性値の測定法について以下に述べる。

1. フィルムの厚みむら：アンリツ株式会社製フィルムシックステスト「KG601A」を用い、フィルムの縦方向に30mm幅、10m長にサンプリングしたフィルムを連続的に厚みを測定する。フィルムの搬送速度は3m/分とした。10m長での厚み最大値T_{max}(μm)、最小値T_{min}(μm)から、

$$R = T_{\max} - T_{\min}$$

を求め、Rと10m長の平均厚みT_{ave}(μm)から

$$\text{厚みむら}(\%) = R / T_{\text{ave}} \times 100$$

として求めた。

2. 熱的特性(T_m、T_g、T_{mc})：パーキンエルマー社製DSC-II型測定装置を用い、サンプル重量10mg、窒素気流下で、昇温速度20℃/分で昇温してゆき、ベースラインの偏起の開始する温度をT_g、さらに昇温したところの発熱ピークをT_{cc}とし、結晶融解に伴う吸熱ピーク温度を融点T_mとした。T_m+20℃で1分間保持した後、冷却速度20℃/分で熔融体を冷却し、結晶化に基づく発熱ピーク温度をT_{mc}とした。

3. 水蒸気透過率：JIS-K7129 B法に従い、

40℃、90RH%で測定した。単位は $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24$ 時間・シートである。

【0054】MOCON社製PERMATRAN-WIAを用いた。

4. 光線透過率：分光光度計U-3410（日立製作所）を用いて、波長300～700nmの範囲における可視光線の全光線透過率を測定し、550nmでの光線透過率を採用した。

5. リターデーション：偏光顕微鏡下にサンプルをセットし、消光位から45°サンプルを回転しコンペンセーターで偏光干渉色をうち消す値をリターデーションとした。単位はnmである。

6. 接着力（ kg/cm ）：JIS Z0237に従いTピール剥離試験で求めた剥離に必要な強度（ kg ）を試験片の幅で割った値である。

7. 偏光度V：二枚の偏光子を分子配向が平行になるように重ねて、分光光度計の光路に置き、測定した可視最大吸収波長での光線透過率（ T_{\parallel} ）、および二枚の偏光子を分子配向が直交するように重ねて測定した同じ波長での光線透過率（ T_{\perp} ）より次式を用いて計算したものである。

【0055】偏光度 $V = \sqrt{[(T_{\parallel} - T_{\perp}) / (T_{\parallel} + T_{\perp})]} \times 100 (\%)$

8. 光弾性係数（光弾性率）

サンプルを幅20mm、長さ100mmに切り、長辺方向に加重をかけながらレーザー波長633nmを用いたリターデーションを測定してその近似直線の傾きから算出する。単位は $10^{-12} \text{ m}^2 / \text{N}$ である。

9. 吸水率：25℃100RH%で24時間放置後、このポリマーの平衡水分量Wを微量水分計を用いて測定後、105℃で24時間絶乾後の重量 W_0 を同様に測定し、ポリマー重量に対して次式から吸水率を求める。

【0056】

吸水率 $= (W - W_0) / W_0 \times 100 (\%)$

【0057】

【実施例】以下に、本発明をより理解しやすくするために実施例、比較例を示して説明をする。

【0058】実施例1

高分子化合物としてポリエチレンテレフタレート（PET）を用い、常法に従い、原料を真空乾燥により水分および溶存酸素を脱気後、カーボンナノチューブを5重量%混合したPET原料を90mmのペレタイザーにて混合分散させストランド状にカットして押出原料を得た。このとき、使用したカーボンナノチューブは、Hyperion社のGraphite Fibrilを用い、繊維径は10nm、アスペクト比は1000、比表面積は $10^{14} \text{ mm}^2 / \text{g}$ であった。

【0059】該原料をホッパーから押出機までを窒素置換した150mmの真空押出機に供給して、285℃で溶融させた。該溶融体を5 μm 以上の異物を除去するフ

ィルターを通過させた後、1200mm幅のカラスロ金形状のTダイロ金（樹脂流動方向は水平になるようにセット）からLD間として20mmの距離にあるキャストドラム頂上に、押出した。

【0060】このときのロ金ランド部での樹脂流動方向と溶融樹脂シートとのなす狭角は0度であった。このドラムと樹脂シートとの密着性を上げるために、接地点に静電荷を印加させながら30℃に保たれた鏡面クロムメッキドラム（ドラム直径：1800mm、表面最大粗さ R_t ：0.1 μm 、）上に90m/minの速度で密着・冷却固化させた。かくして得られたフィルムの厚みは15 μm であり、厚みむらとしては長手方向、幅方向とも3%以下と小さいものであり、しかも、厚みむらの周波数解析をしても3～10Hzの着地振動起因の厚みむらは皆無であり、厚み均質性に優れており、さらに平面性にも優れた、クレーター・ロ金スジなどの表面欠点のないフィルムであり、光線透過率も400～700nmの範囲で89%以上と透明で完全な非晶質であり、光学的等方性に優れたシートであった。該押出されたPETシートを幅方向延伸・熱処理機であるテンターに供給し、延伸温度88℃で2.8倍幅方向に延伸後、いったん70℃以下に冷却した後に180℃で7秒間熱固定しロール状に巻き取った。

【0061】かくして得られたPET偏光子の偏光度を測定したところ、99.999%であった。さらにこの偏光子を60℃、90RH%で700時間処理した後の偏光度を測定したところ偏光度は99.97%と優れた偏光性能を有していた。

【0062】このような優れた偏光子は、携帯電話表示画面、パソコン表示画面など液晶プラ基板、特に大画面のカラー表示などの液晶表示のみならず、有機エレクトロルミネッセンス（有機EL表示）などの光学特性に厳しい用途などに有用に用いることができる。

比較例1

実施例1で用いたカーボンナノチューブの代わりに、二色性染料を用いる以外は全く実施例1と同様にして偏光子を得た。

【0063】かくして得られた偏光子の偏光度を測定したところ、98.8%であった。さらにこの偏光子を60℃、90RH%で700時間処理した後の偏光度を測定したところ偏光度は92%としか偏光性能を有していなかった。

【0064】このような偏光子を液晶表示素子として用いると、色のコントラストが悪く、色相も悪く、真っ黒な画面が得られないなどの大きな欠点を有していた。

実施例2

液晶性化合物として、次に示すエステル基を含有するとともに末端に重合性基をもつ液晶化合物を用いた。

【0065】 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{O}-\phi-\text{OCO}-\phi-\phi-\text{OCH}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{CH}$

=CH₂

ここで、 ϕ はベンゼン核を示し、nは6から12程度の任意の自然数、またはその混合を示す。

【0066】この液晶化合物にカーボンナノチューブ20重量%を混合した。なおカーボンナノチューブは、Hyperion社のGraphite Fibrilを用い、繊維径は10nm、アスペクト比は1000、比表面積は10¹⁴ mm²/gであった。

【0067】これに光重合開始剤としてチバガイギー社製”イルガキュアー184”を液晶化合物100部に対して3重量部、溶媒としてメチルエチルケトン100重量部を添加し十分に攪拌混合し液晶組成物を得た。

【0068】一方、基材として表面を易接着化処理された二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ社製”ルミラー125U428”、厚さ125 μ m）の表面をレーヨン布でフィルム長手方向にラビングし、その上に、バーコーターを用いて上記の液晶組成物を塗布

した。

【0069】これを窒素雰囲気下で80℃で乾燥しながら、塗布層が液晶相に転移したところで高圧水銀灯を照射して光重合を行い配向を固定化し、さらに十分な乾燥および重合を完了させるために100℃にて10分間熱処理して、厚さ1 μ mの偏光子を得た。

【0070】かくして得られた偏光子の偏光度を測定したところ、99.99%であった。さらにこの偏光子を60℃、90RH%で700時間処理した後の偏光度を測定したところ偏光度は99.95%と優れた偏光性能を保持していた。

【0071】

【発明の効果】高温・高湿条件下で長期間に渡って偏光子を液晶表示素子として用いても、色のコントラストの悪化、色相悪化、ぼけた画面にはならず、長期間美しい画面が得られる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

G02F 1/1335

510

F I

G02F 1/1335

510

テマコード* (参考)

Fターム(参考) 2H049 BA02 BA23 BA25 BA42 BB11
BB42 BB44 BB47 BB48 BC03
BC09 BC22
2H091 FA08X FA08Z FB02 FC01
LA04 LA12
4F071 AA14 AA21 AA22 AA45 AA46
AA48 AA50 AA64 AB03 AF10Y
AF29Y AF35Y AH16 BB07
BC01
4J002 BB171 BC031 BK001 CF041
CF061 CF161 CG011 CN031
DA016 GP00